

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

WEST

Generate Collection

Print

Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.

 1. Document ID: JP 11080228 A

L2: Entry 1 of 2

File: JPAB

Mar 26, 1999

PUB-NO: JP411080228A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11080228 A

TITLE: CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION AND METHOD FOR POLYMERIZING OLEFIN

PUBN-DATE: March 26, 1999

INVENTOR- INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUI, NARIKAZU

MITANI, MAKOTO

FUJITA, TERUNORI

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MITSUI CHEM INC

APPL-NO: JP09239631

APPL-DATE: September 4, 1997

INT-CL (IPC): C08 F 4/64; C08 F 10/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst with an excellent olefin polymn. activity by combining a transition metal compd. with at least one compd. selected from among organometallic compds., organoaluminuoxo compds. and compds. which react with the transition metal compd. to form ion pairs.

SOLUTION: This catalyst comprises a transition metal compd. (A) represented by the formula and at least one compd. (B) selected from among organometallic compds., organoaluminuoxo compds. and compds. which react with compd. A to form ion pairs. In the formula, M is a transition metal selected from among metals of the groups 3-11 of the periodic table; m is 1-3; R1 to R5 are each H, halogen, a hydrocarbon group, a hydrocarbon-substd. silyl group, alkoxy, aryloxy, an ester group, amido, imido, amino, imino, sulfonamido, nitrile or nitro; n is a number satisfying the valency of M; and X is H, halogen, a 1-20C hydrocarbon group, a 1-20C halogenated hydrocarbon group, an oxygen-contg. group, a sulfur-contg. group or a silicon-contg. group.

COPYRIGHT: (C)1999, JPO

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments
Draw Desc	Clip Img	Image							KMC

 2. Document ID: JP 11080228 A

L2: Entry 2 of 2

File: DWPI

Mar 26, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1999-267041

DERWENT-WEEK: 199926

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Catalyst for polymerising olefin and polymerising olefin - comprises (A) a transition metal compound, organic aluminium oxy compound and a compound which reacts with A to form an ion pair

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
MITSUI PETROCHEM IND CO LTD	MITC

PRIORITY-DATA: 1997JP-0239631 (September 4, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 11080228 A</u>	March 26, 1999	J	028	C08F004/64

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 11080228A	September 4, 1997	1997JP-0239631	

INT-CL (IPC): C08 F 4/64; C08 F 10/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11080228A

BASIC-ABSTRACT:

Catalyst for polymerising olefin comprises (A) a transition metal compound of formula (1) and (B) organic metal compound, (C) organic aluminium oxy compound and / or (D) a compound which reacts with (A) to form an ion pair.

M = transition metal atom belonging to group 3-11 in the periodic table; m = 1-3; R1-R5 = H, halogen, hydrocarbon, hydrocarbon-substituted silyl, alkoxy, aryloxy, ester, amide, imide, amino, imino, sulphonamide, nitrile or nitro and two of R1-R5 may combine to form a ring; X = H, halogen, 1-20C hydrocarbon, 1-20C halogenated hydrocarbon or O-, S- or Si-containing group; when n is 2 or more, X's may combine each other to form a ring.

USE - The catalyst is useful for polymerising olefins.

ADVANTAGE - The catalyst has good polymerisation activity.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: CATALYST POLYMERISE OLEFIN POLYMERISE OLEFIN COMPRISE TRANSITION METAL COMPOUND ORGANIC ALUMINIUM OXY COMPOUND COMPOUND REACT FORM ION PAIR

DERWENT-CLASS: A17 E11 E12

CPI-CODES: A02-A06; A02-A07A; A04-G01A; E05-B02; E05-E01; E05-L01; E05-L02A; E05-M;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A313 A923 A940 C108 C550 C720 C801 C802 C803 C804
C805 C807 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250
M282 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M640 M782
M903 M904 Q121 R022
Markush Compounds

199923-IOZ01-K 199923-IOZ01-M

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A313 A910 A940 C108 C550 C720 C801 C802 C803 C804
C805 C807 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250
M283 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M640 M782
M903 M904 Q121 R022

Markush Compounds

199923-IOZ02-K 199923-IOZ02-M

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

A422 A540 A940 A960 B514 B614 B720 B731 B732 B743
B744 B793 B794 B799 B831 B832 B833 C000 C009 C017
C035 C100 C101 C108 C316 C550 C710 C720 C801 C802
C803 C804 C805 C806 C807 D021 D029 D621 D699 G010
G011 G014 G015 G017 G018 G019 G020 G021 G022 G029
G040 G100 G111 G112 G113 G221 G299 H341 H342 H343
H381 H382 H401 H441 H541 H542 H543 H600 H601 H607
H608 H609 H641 H642 H643 J011 J012 J013 J014 J231
J232 J241 J242 J331 J332 J341 J342 K130 K199 K351
K352 K353 K399 K431 K610 K699 K810 K830 K899 L110
L143 L199 L320 L355 L399 L410 L431 L462 L463 L499
L532 L599 M111 M112 M119 M121 M122 M124 M129 M134
M136 M139 M141 M143 M147 M148 M149 M210 M211 M212
M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M250 M262 M271 M272 M273
M280 M281 M282 M283 M320 M411 M510 M511 M512 M520
M530 M531 M532 M533 M540 M630 M782 M903 M904 Q121
R022

Markush Compounds

199923-IOZ03-K 199923-IOZ03-M

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code

A422 A426 A540 A923 B414 B514 B614 B720 B731 B732
B743 B744 B793 B794 B799 B831 B832 B833 C000 C316
D021 D029 D621 D699 G010 G011 G014 G015 G017 G018
G019 G020 G021 G022 G029 G030 G039 G040 G100 G111
G112 G113 G221 G299 G553 G599 H341 H342 H343 H381
H382 H401 H441 H541 H542 H543 H581 H582 H598 H599
H601 H607 H608 H609 H641 H642 H643 H681 H682 H683
H689 J011 J012 J013 J014 J231 J232 J241 J242 J331
J332 J341 J342 K130 K199 K351 K352 K353 K399 K610
K699 K810 K830 K899 L110 L143 L199 L320 L355 L399
L410 L431 L462 L463 L499 L532 L599 M111 M112 M119
M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129 M134 M136 M139
M141 M143 M144 M147 M148 M149 M210 M211 M212 M213
M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226
M231 M232 M233 M240 M250 M262 M271 M272 M273 M280
M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320
M321 M322 M331 M332 M333 M334 M340 M342 M343 M344
M361 M391 M392 M411 M510 M511 M512 M520 M530 M531
M532 M533 M540 M541 M542 M630 M782 M903 M904 Q121
R022

Markush Compounds

199923-IOZ04-K 199923-IOZ04-M

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; G0033*R G0022 D01 D02 D51 D53 ; H0000 ; H0011*R ; L9999 L2573
L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; P1150 Polymer Index [1.2] 018 ; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02

D12 D10 D51 D53 D58 D82 ; H0000 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2562 L2506 ; P1150 ; P1161
Polymer Index [1.3] 018 ; ND02 ; B9999 B3678 B3554 Polymer Index [1.4] 018 ; Tr*R D11 D10
D18*R D19 D18 D31 D32 D33 D34 D35 D76 D50 D61*R D69 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94
D95 F08 F07 F15 F64 F12 D63 F34 F70*R F72 D21 D14 D13 D20 D75 D78 F62 F86 Si 4A 7A*R
Polymer Index [1.5] 018 ; D01 Al 3A O* 6A ; C999 C124 C113 ; C999 C293 Polymer Index [2.1] 018 ;
P1923 P1912 D01 D10 D11 D50 D68 D81 Al 3A O* 6A ; C999 C124 C113 ; C999 C293 Polymer
Index [2.2] 018 ; ND01 ; ND02 ; Q9999 Q6917

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-079041

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments
Drawn	Desc	Image							KMC

[Generate Collection](#)[Print](#)

Terms	Documents
jp-11080228-\$ did.	2

Display Format: [FULL](#) [Change Format](#)[Previous Page](#) [Next Page](#)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-80228

(43)公開日 平成11年(1999)3月26日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 F 4/64
10/00

識別記号

F I

C 0 8 F 4/64
10/00

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 28 頁)

(21)出願番号

特願平9-239631

(22)出願日

平成9年(1997)9月4日

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 松居 成和

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 三谷 誠

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 藤田 照典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 中嶋 重光

(54)【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

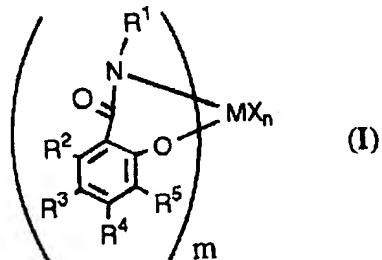
(57)【要約】

X : ハロゲン、炭化水素基等

【課題】 優れた重合活性を有するオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供すること。

【解決手段】 オレフィン重合触媒は (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、(B) 有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物からなる。

【化1】



M : 周期表第3～11族の遷移金属

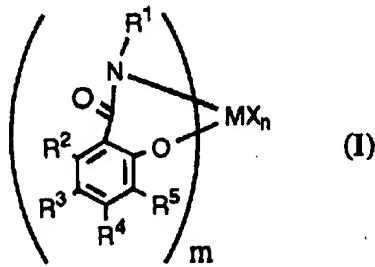
R¹～R⁵ : 水素、炭化水素基等

m : 1～3の整数 n : 1～3の整数

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒；

【化1】



(式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、mは、1～3の整数を示し、R¹～R⁵は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンアミド基、ニトリル基またはニトロ基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、またmが2以上の場合にはR¹～R⁵で示される基のうち2個の基が連結されてもよく、nはMの価数を満たす数であり、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【請求項2】 請求項1に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は新規なオレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】オレフィン重合用触媒としては、いわゆるカミンスキーチ触媒がよく知られている。この触媒は非常に重合活性が高く、分子量分布が狭い重合体が得られるという特徴がある。このようなカミンスキーチ触媒に用いられる遷移金属化合物としては、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭58-19309号公報参照)や、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジク

ロリド(特開昭61-130314号公報参照)などが知られている。また重合に用いる遷移金属化合物が異なると、オレフィン重合活性や得られたポリオレフィンの性状が大きく異なることも知られている。さらに最近新しいオレフィン重合用触媒としてジイミン構造の配位子を持った遷移金属化合物(国際公開特許第9623010号参照)が提案されている。

【0003】ところで一般にポリオレフィンは、機械的特性などに優れているため、各種成形体用など種々の分野に用いられているが、近年ポリオレフィンに対する物性の要求が多様化しており、様々な性状のポリオレフィンが望まれている。また生産性の向上も望まれている。

【0004】このような状況のもとオレフィン重合活性に優れ、しかも優れた性状を有するポリオレフィンを製造しうるようなオレフィン重合用触媒の出現が望まれている。

【0005】

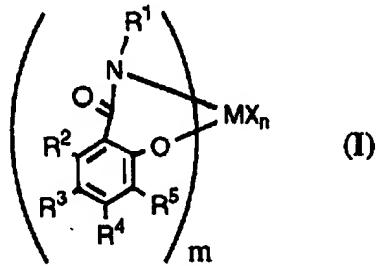
【発明の目的】本発明は優れたオレフィン重合活性を有するオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒は(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴としている。

【0007】

【化2】



【0008】(式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、mは、1～3の整数であり、R¹～R⁵は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンアミド基、ニトリル基またはニトロ基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、またmが2以上の場合にはR¹～R⁵で示される基のうち2個の基が連結されてもよく、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素

含有基を示し、nが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに連結して環を形成してもよい。)

本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記のような触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

【0009】

【発明の具体的な説明】以下、本発明におけるオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0010】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0011】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A)下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、(B)(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成されている。

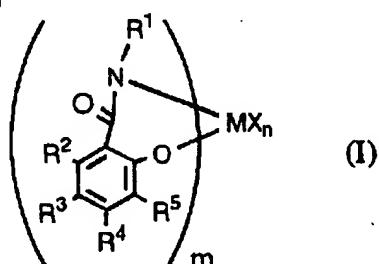
【0012】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各触媒成分について説明する。

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる(A)遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表される化合物である。

【0013】

【化3】



【0014】式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、好ましくは周期表第4族または第9族の遷移金属原子であり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、鉄、コバルト、銅またはロジウムである。

【0015】mは、1～3の整数である。R¹～R⁶は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンアミド基、ニトリル基、ニトロ基などを示す。

【0016】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的に

は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖もしくは分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチルなどの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に前記炭素原子数が1～20のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが挙げられる。

10 【0017】炭化水素置換シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。

【0018】アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブロキシ、イソブロキシ、tert-ブロキシなどが挙げられる。アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

20 【0019】エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。

【0020】アミド基として具体的には、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどが挙げられる。イミド基として具体的には、フタル酸イミド、マレイン酸イミドなどがあげられる。アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。

30 【0021】イミノ基として具体的には、N-フェニルイミノ、N-メチルイミノ、N-tertブチルイミノなどが挙げられる。

【0022】スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド、N-メチルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルホンアミドなどが挙げられる。R¹～R⁶は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪族環、芳香族環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてよい。

40 【0023】また、mが2以上の場合にはR¹～R⁶で示される基のうち2個の基が連結されていてもよい。nは、Mの価数を満たす数であり、具体的には1～3の整数である。

【0024】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基などを示し、nが2以上の場合には互いに同一でも異なるいてよい。

【0025】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素原子数が1～20の炭化

水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

【0026】炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0027】イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ベンタフルオロベンゼンスル*

* フォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ベンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

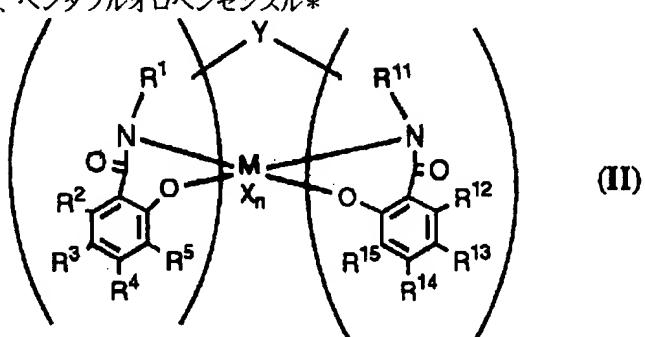
【0028】ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル基；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0029】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。またnが2以上の場合はXで示される基は互いに連結して環を形成してもよい。

【0030】前記一般式(I)で表される遷移金属化合物において、mが2であり、R¹～R⁶で示される基のうち2個の基が連結されている化合物は、たとえば下記一般式(II)で表される化合物である。

【0031】

【化4】



【0032】式中、M、R¹～R⁶、Xは、それぞれ前記一般式(I)のM、R¹～R⁶、Xと同じである。R¹¹～R¹⁵は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、ニトリル基、ニトロ基などを示し、具体的にはR¹～R⁶と同様の原子または基を示す。これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪族環、芳香族環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成してもよい。

【0033】Yは、R¹～R⁶から選ばれる少なくとも1つ以上の基と、R¹¹～R¹⁵から選ばれる少なくとも1つ以上の基とを結合する（ただし、R¹とR¹¹とを結合する場合を除く。）結合基または単結合である。

【0034】Yで示される結合基としては、酸素、硫黄、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズ、硼素などの中から選ばれる少なくとも1種の元素を含む基が挙げられ、具体的には-O-、-S-、-Se-などのカルコゲン原子含有基；-NH-、-N(CH₃)₂-、-PH-、-P(CH₃)₂-などの窒素またはリン原子含有基；-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-C(CH₃)₂

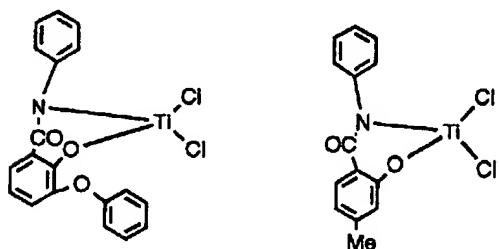
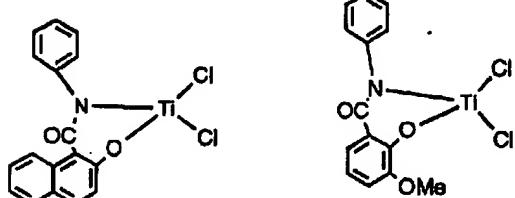
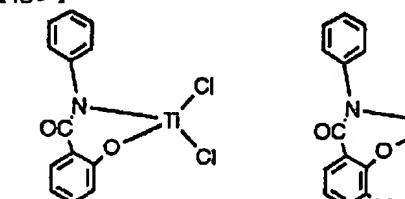
7

—などの炭素原子数が1～20の炭化水素基；ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭素原子数が6～20の環状炭化水素基；ピリジン、キノリン、チオフェン、フランなどのヘテロ原子を含む炭素原子数が3～20の環状化合物残基； $-\text{SiH}_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SnH}_2-$ 、 $-\text{Sn}(\text{CH}_3)_2-$ などのケイ素原子含有基； $-\text{BH}_2-$ 、 $-\text{B}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{BF}_2-$ などの硼素原子含有基などが挙げられる。

【0035】以下に、上記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

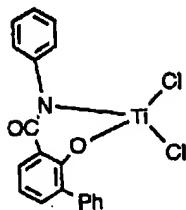
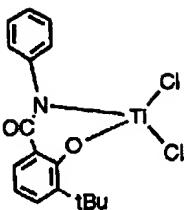
【0036】

【化5】

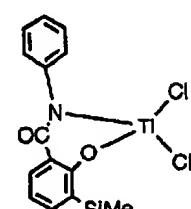
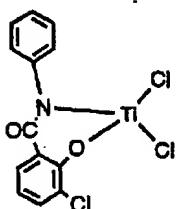


【化6】

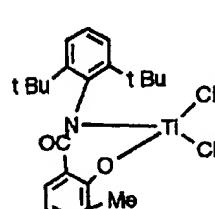
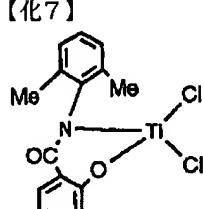
10



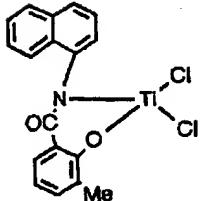
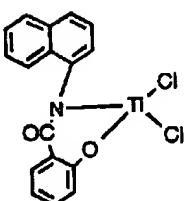
20



30

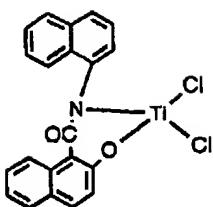
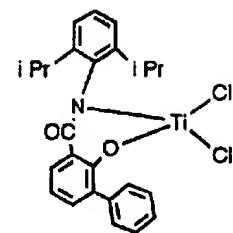
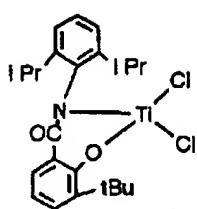


40

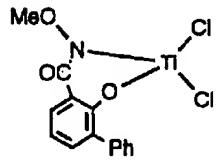
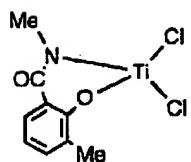
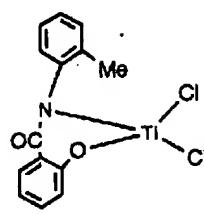


【化8】

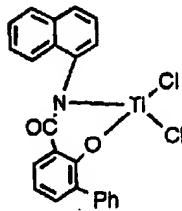
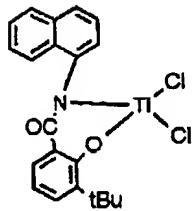
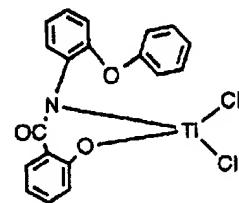
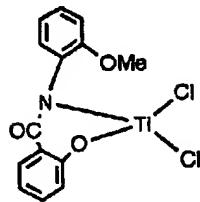
9



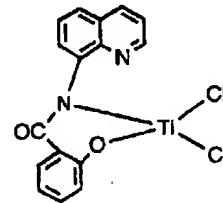
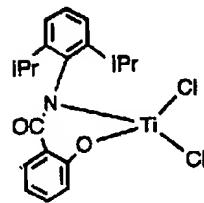
10



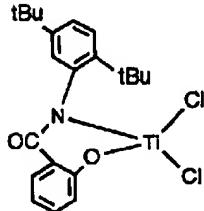
10



20

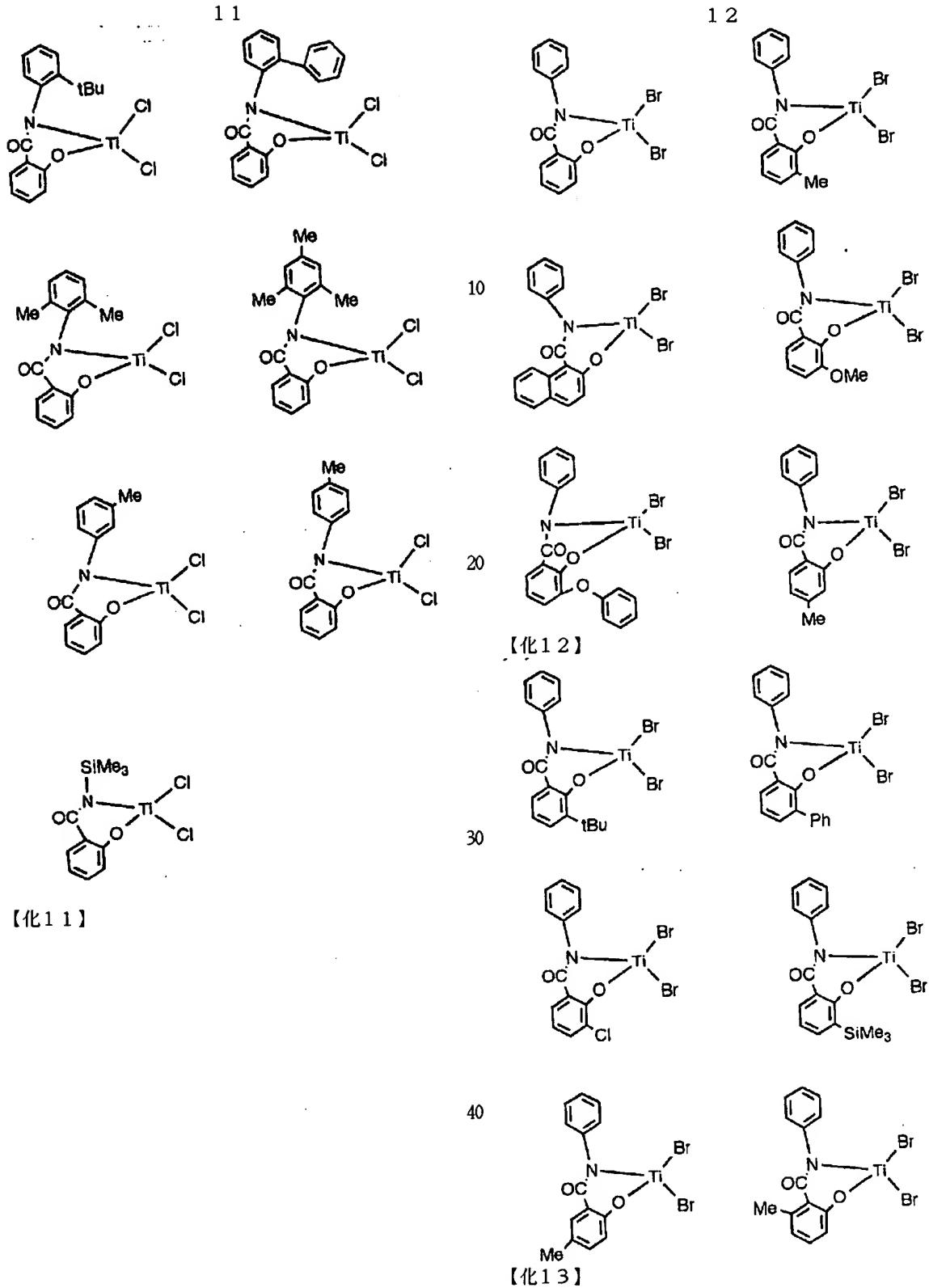


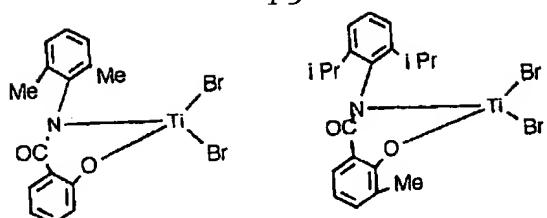
30



【化9】

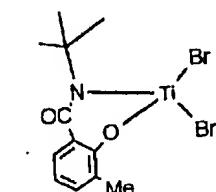
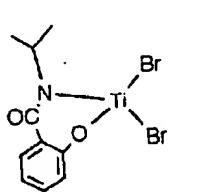
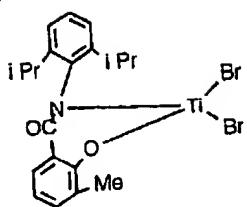
【化10】



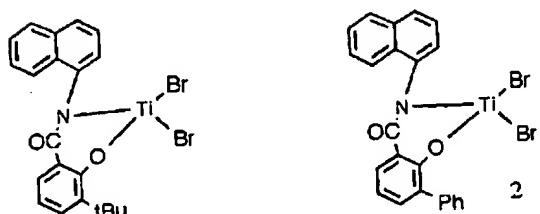
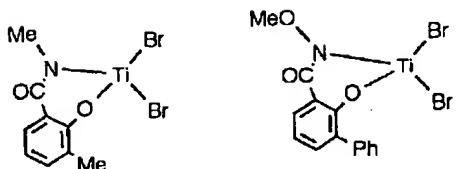
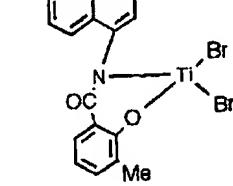
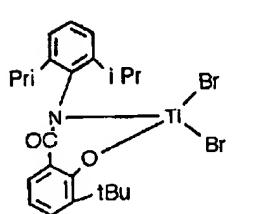


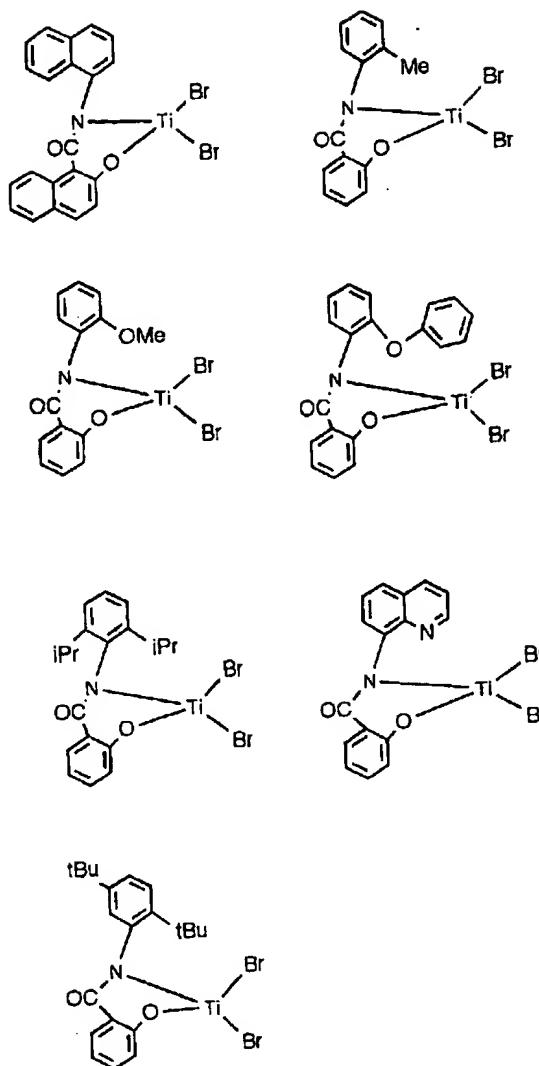
【化15】

14

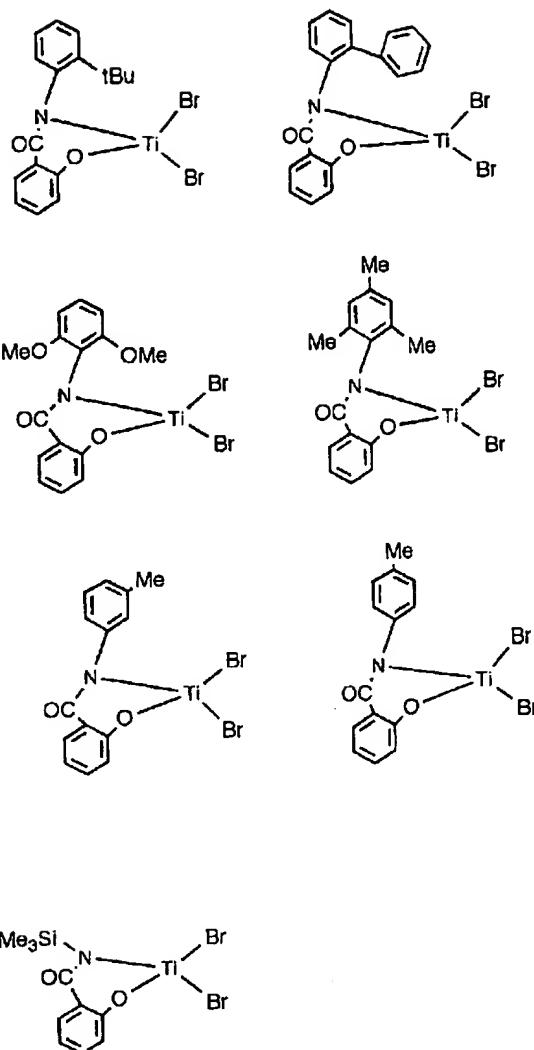


【化14】



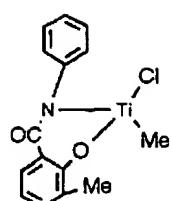
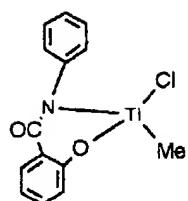


【化16】



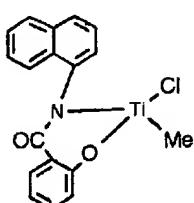
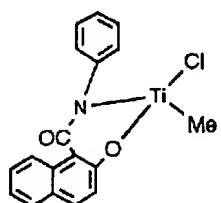
【化17】

19

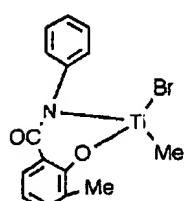
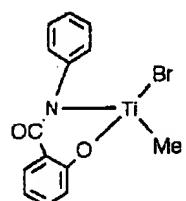


*【化18】

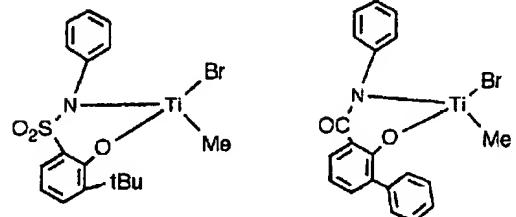
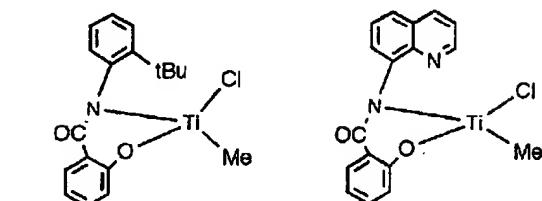
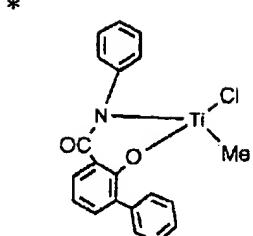
20



10

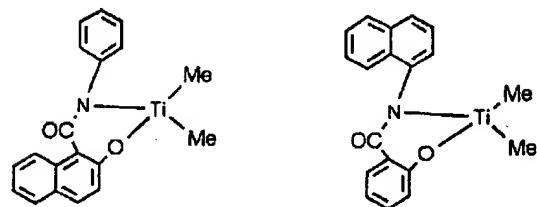
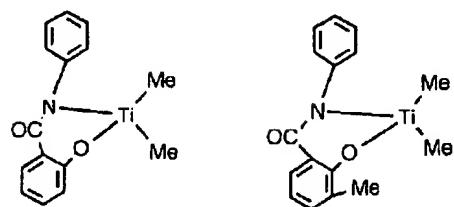
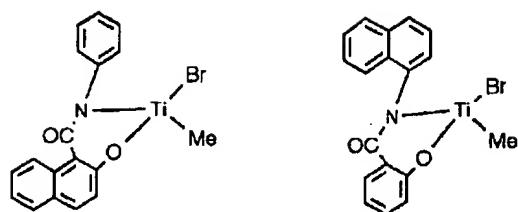


20

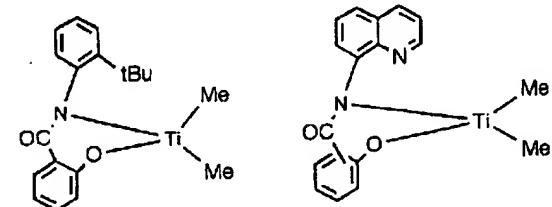
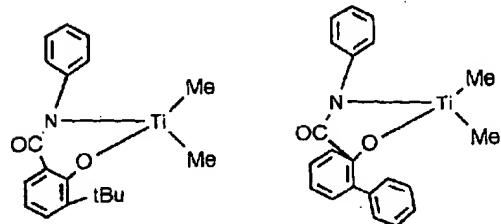
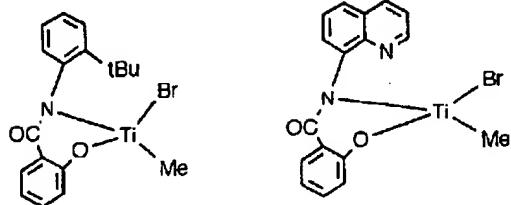


【化19】

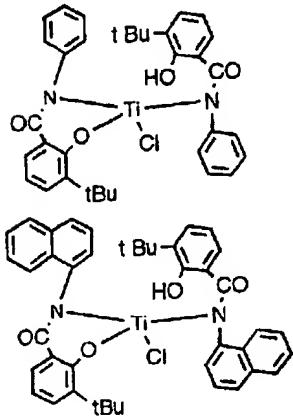
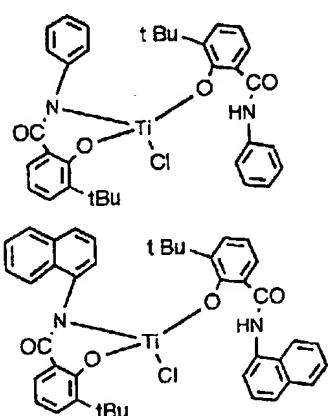
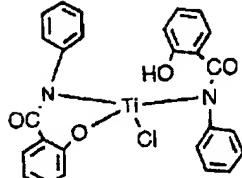
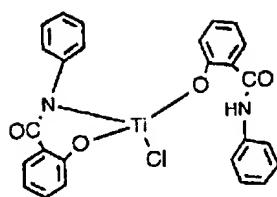
21



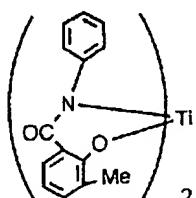
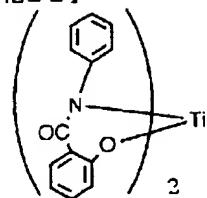
【化20】



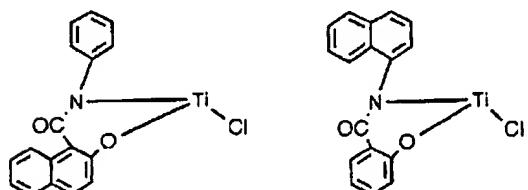
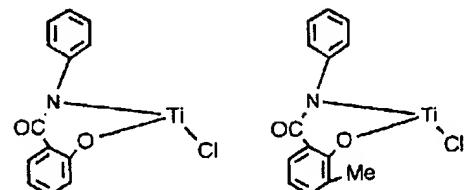
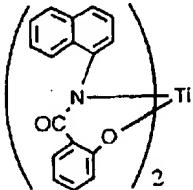
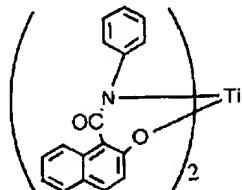
【化21】



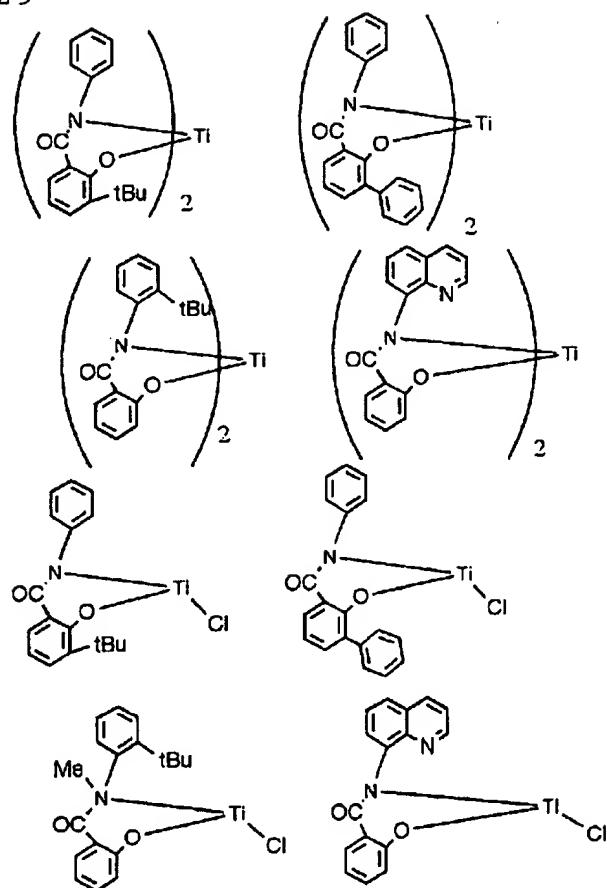
【化22】



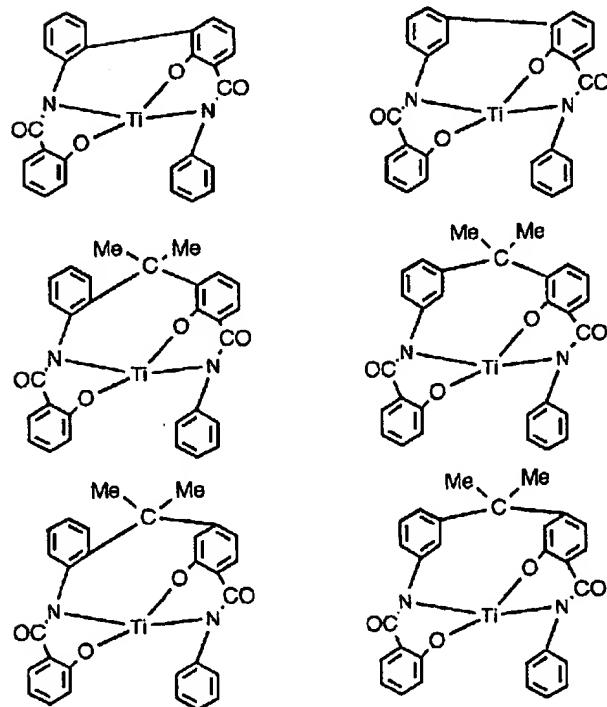
*【化23】



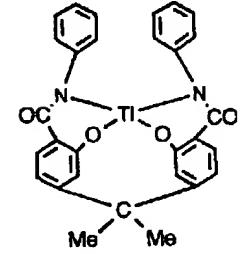
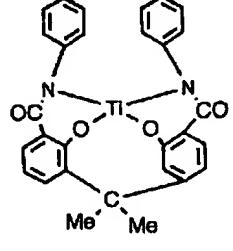
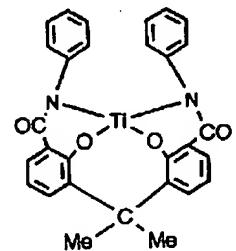
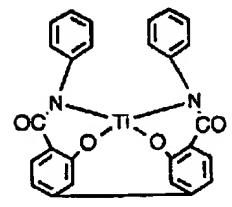
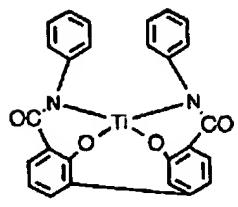
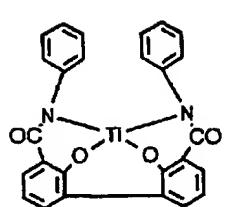
25



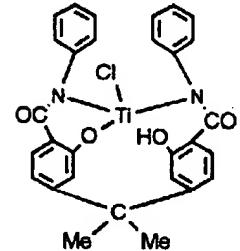
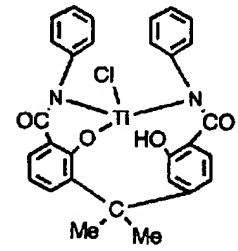
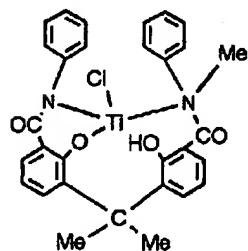
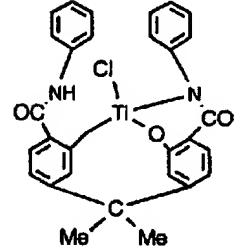
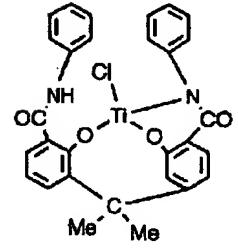
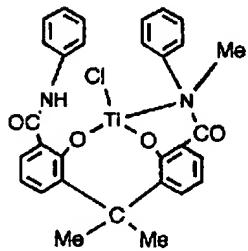
【化24】



【化25】

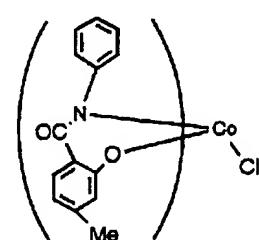
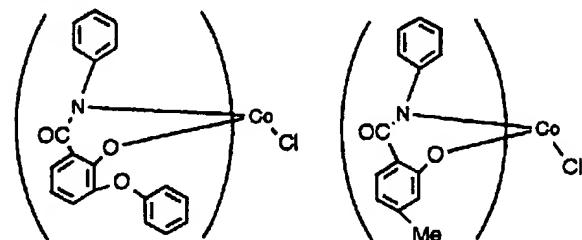
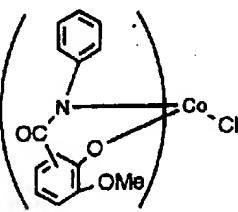
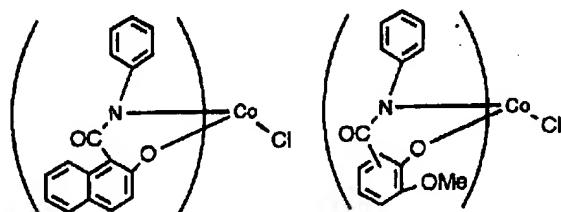
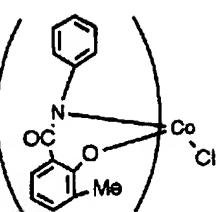
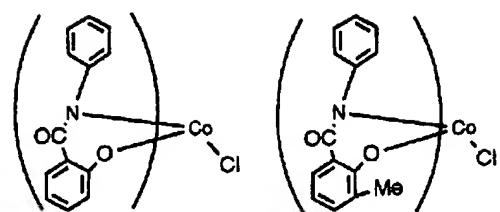


【化26】

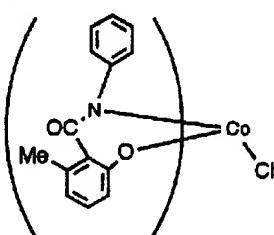
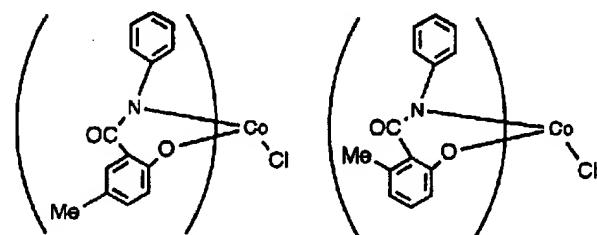
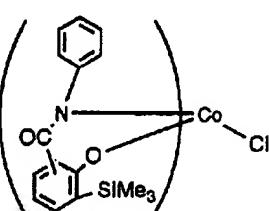
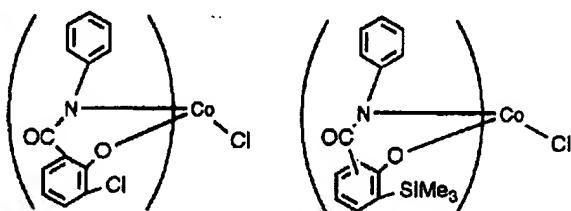
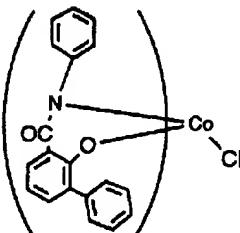
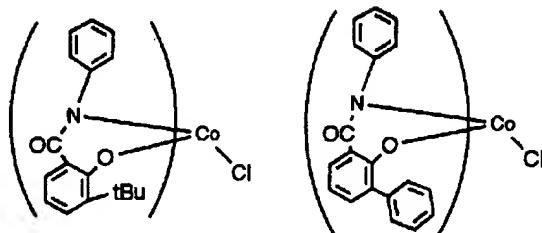


【化27】

29

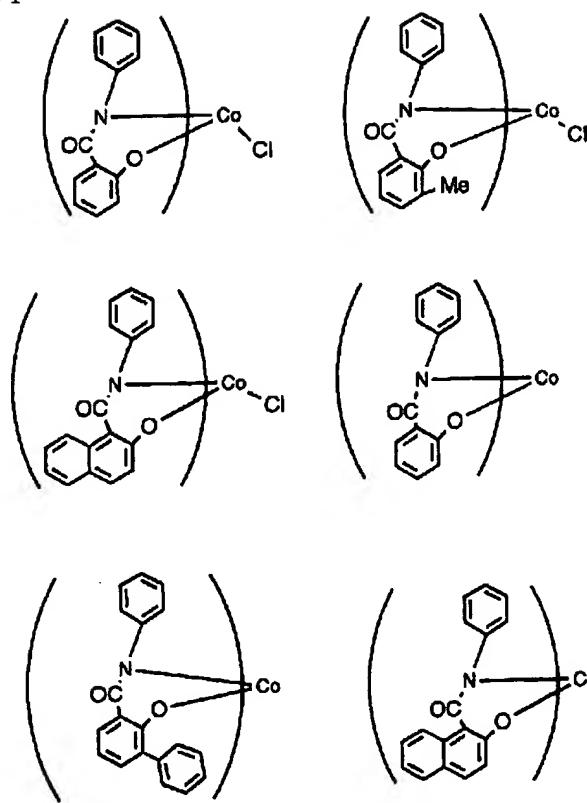


【化28】

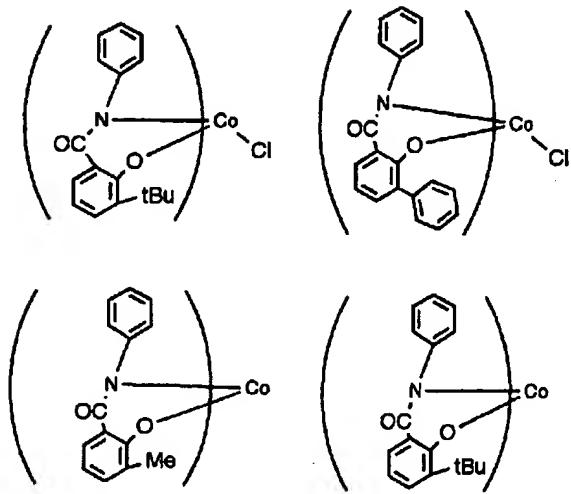


【化29】

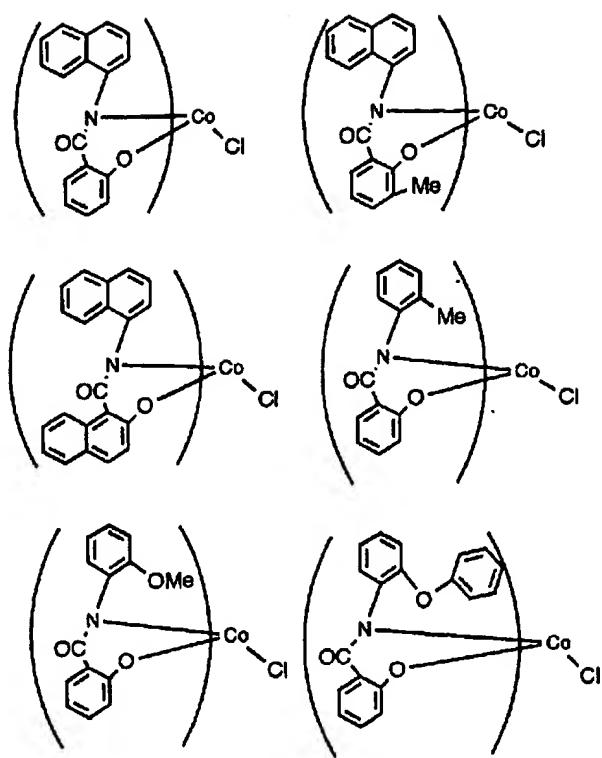
31



【化30】

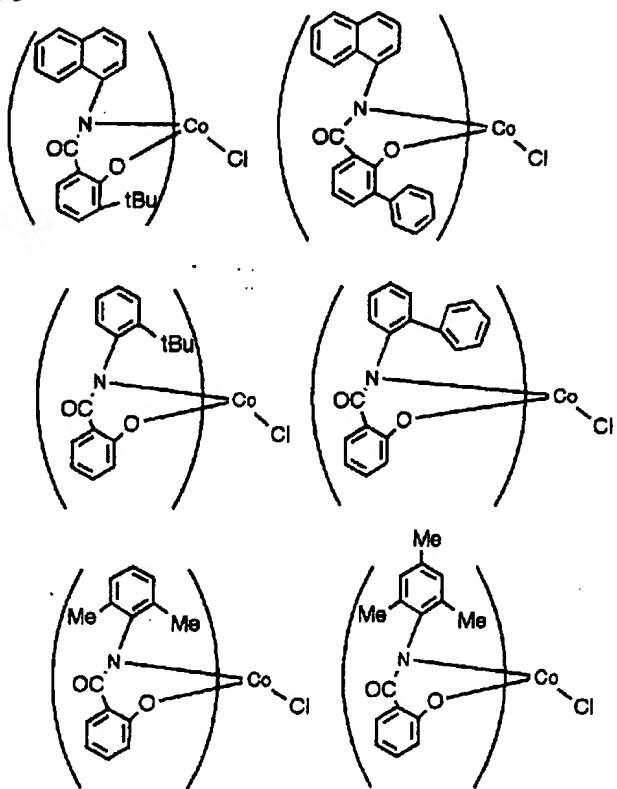


【化31】



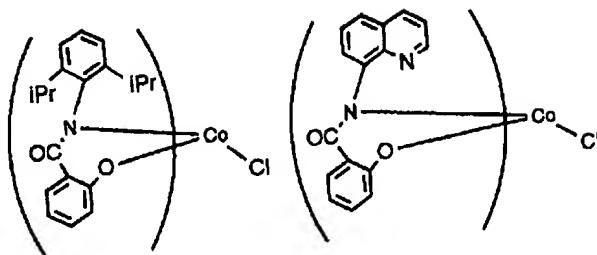
【化32】

35

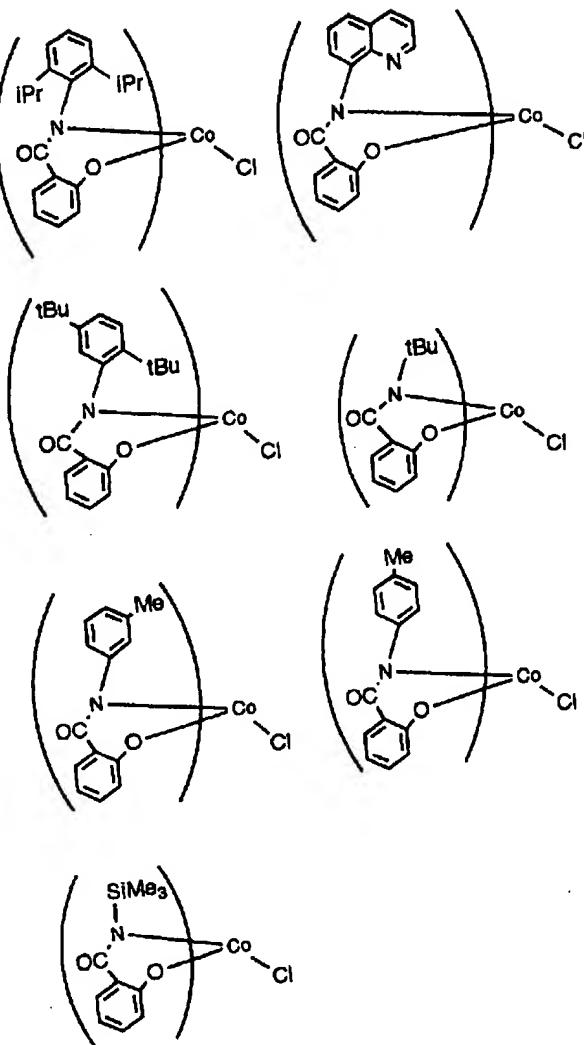


【化33】

37



38



【0037】

【0038】

【0039】

【0040】

【0041】

【0042】

【0043】

【0044】

【0045】

【0046】

【0047】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、iPrはi-プロピル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタン金属やコバルト金属をコバルトやチタンに、さらにはジルコニウム、ハフニウム、鉄、銅、ロジウムなどの金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

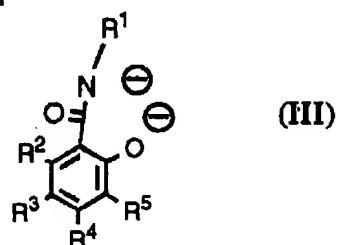
【0048】これらの遷移金属化合物のうち、その遷移*

* 金属化合物を構成する下記一般式 (III)

【0049】

【化34】

40



【0050】(式中、R¹～R⁵は、一般式 (I) のR¹～R⁶と同じである。)で示される化合物のMOPAC VERSION 6.00、ハミルトニアノPM3法にて算出した最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital、HOMO) と最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital、LUMO) とのエネルギー差が8.50以下のものが好ましく、8.00以下のもの

がより好ましい。

【0051】(B-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(B-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0052】

(B-1a) 一般式 $R^a_n A_1 (OR^b)_m H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0053】(B-1b) 一般式 $M^2 A_1 R^a$

(式中、 M^2 は L_i 、 N^a または K を示し、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。) で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0054】(B-1c) 一般式 $R^a R^b M^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 M^3 は Mg 、 Zn または Cd である。) で表される2族または12族金属のジアルキル化合物。

【0055】前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式 $R^a_n A_1 (OR^b)_{3-n}$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物。

一般式 $R^a_n A_1 X_{3-n}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

一般式 $R^a_n A_1 H_{3-n}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

一般式 $R^a_n A_1 (OR^b)_n X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0056】(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリプロ

ピルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ-n-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルベンチルアルミニウム、トリ3-メチルベンチルアルミニウム、トリ4-メチルベンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分歧鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；($i-C_4H_9$) $_z A_1 y (C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。) などで表されるトリイソブレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソブロボキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^a_{2.5} A_1 (OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジ

41

ヒドリド、プロピルアルミニウムヒドリドなどのアルキルアルミニウムヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0057】また(B-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、
(C₂H₅)₂A₁N(C₂H₅)A₁(C₂H₅)₂などを挙げることができる。

【0058】前記(B-1b)に属する化合物としては、LiA₁(C₂H₅)₄

LiA₁(C₇H₁₅)₄などを挙げることができる。

【0059】またその他にも、(B-1) 有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0060】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0061】(B-1) 有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(B-1) 有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0062】(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物
本発明で用いられる(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0063】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物

42

を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、水または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0064】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0065】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

20 【0066】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

【0067】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロベンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロベンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

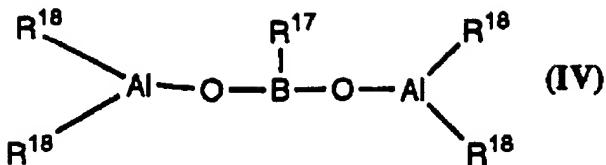
【0068】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60°Cのベンゼンに溶解するA₁成分がA₁原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

【0069】本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(IV)で表されるポロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることもできる。

【0070】

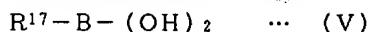
【化35】

30
40



【0071】式中、R¹⁷は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。R¹⁸は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

【0072】前記一般式(IV)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(V)で表されるアルキルボロン酸と



(式中、R¹⁷は前記と同じ基を示す。)有機アルミニウム化合物と、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80℃～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

【0073】前記一般式(V)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものは、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0074】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0075】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0076】上記のような(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

(B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)（以下、「イオン化イオン性化合物」という。）は、前記遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物であり、このような化合物としては、特開平1-501950号公報、特開平1*50

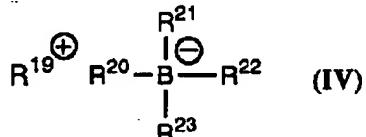
*-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207
10 703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。

【0077】具体的には、ルイス酸としては、BR₃（Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。）で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ベンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0078】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(VI)で表される化合物が挙げられる。

【0079】

【化36】



【0080】式中、R¹⁹としては、H⁺、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0081】R²⁰～R²³は、互いに同一でも異なっていてもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0082】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアリニウムカチオン、N,

45

N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0083】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0084】R¹⁹としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0085】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

【0086】トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、*

46

*トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

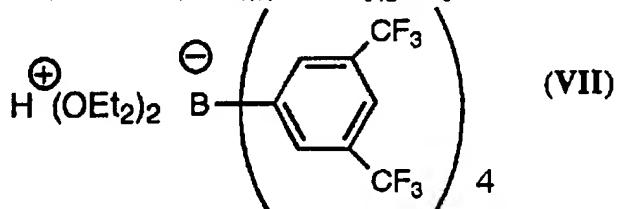
【0087】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0088】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

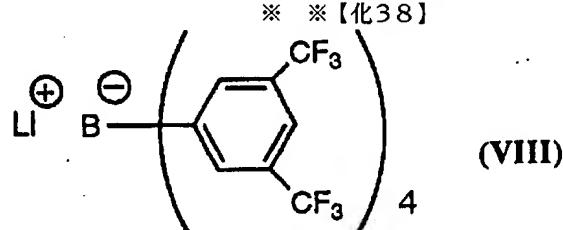
【0089】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(VII)または(VIII)で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0090】

【化37】



【0091】



(式中、Et₂はエチル基を示す。)

【0092】

【0093】ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン(14)；ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ウンデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ア★50。

★アンモニウム]デカクロロデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0094】カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、トリ(n-ブ

チル)アンモニウムビス(トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(II)I)、トリス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0095】上記のような(B-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(A)、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とともに、必要に応じて後述するような微粒子状担体(C)を用いることもできる。

【0096】(C)微粒子状担体

本発明で必要に応じて用いられる(C)微粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、粒径が1.0～3.00μm、好ましくは2.0～2.00μmの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機化合物としては多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、BaO、ThO₂など、またはこれらを含む混合物、たとえばSiO₂-MgO、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-TiO₂、SiO₂-V₂O₅、SiO₂-Cr₂O₃、SiO₂-TiO₂-MgOなどを例示することができる。これらの中でSiO₂およびAl₂O₃からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0097】なお、上記無機酸化物には少量のNa₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃、Na₂SO₄、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、Na₂O、K₂O、Li₂Oなどの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0098】このような(C)微粒子状担体は種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が5.0～1.000m²/g、好ましくは1.00～7.00m²/gの範囲にあり、細孔容積が0.3～2.5cm³/gの範囲にあることが望ましい。該担体は、必要に応じて100～1.000℃、好ましくは150～700℃で焼成して用いられる。

【0099】さらに、本発明に用いることのできる微粒子状担体(C)としては、粒径が1.0～3.00μmの範囲にある有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙

げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14の α -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される(共)重合体を例示することができる。

【0100】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような遷移金属化合物(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)と、必要に応じて微粒子状担体(C)とからなる。

【0101】重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 成分(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の成分(B)(以下単に「成分(B)」という。)とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

(3) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なっていてもよい。

(4) 成分(A)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分(A)と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒を重合器に添加する方法。

(6) 成分(A)と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なっていてもよい。

(7) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、成分(A)、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なっていてもよい。

【0102】上記の微粒子状担体(C)に成分(A)および成分(B)が担持された固体触媒成分はオレフィンが予備重合されていてもよい。本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

【0103】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素

媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

10 【0104】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。

【0105】成分(B-1)は、成分(B-1)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-1)/M]が、通常0.01～5000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-2)/M]が、通常1～5000、好ましくは20～2000となるような量で用いられる。

20 【0106】また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50～200°C、好ましくは0～170°Cの範囲である。重合圧力は、通常常圧～100kg/cm²、好ましくは常圧～50kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

30 【0107】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分(B)の違いにより調節することもできる。

【0108】このようなオレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が2～20の α -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素原子数が3～20の環状オレフィン、たとえばシクロヘキサン、シクロヘプタン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタ

40 【0109】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素

50 【0110】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素

51

コン酸、ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシル、メタクリル酸グリシル、イタコン酸モノグリシルエステルなどの不飽和グリシルなどを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

【0109】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合触媒は、高い重合活性を有し、分子量分布が狭い重合体が得られる。また、2種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン共重合体が得られる。

【0110】本発明に係るオレフィンの重合方法は、高い重合活性で、分子量分布が狭い重合体が製造できる。また、2種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン共重合体が製造できる。

【0111】

【0112】

【合成例1】

化合物(A-1)の合成

充分に窒素置換した100m1の反応器を0°Cに冷却し、3,5-ジ-t-ブチルサリチル酸2.5g(10mmol)と塩化チオニル2m1を仕込み、ジメチルホルムアミドを1滴滴下する。攪拌しながら0°Cから室温まで徐々に昇温した後、さらに室温で8時間攪拌を続けた。反応液を常圧で蒸留で未反応の塩化チオニルを除去し、さらに、80°Cで2時間減圧乾燥することで黄色オイル2.85gを得た。このオイルを窒素雰囲気下、塩化メチレン20m1に溶解し、0°Cに冷却後アニリン0.93g(10mmol)及びトリエチルアミン2.02g(20mmol)の塩化メチレン溶液10m1をゆっくり滴下した。反応液を室温まで昇温し、さらに室温で8時間攪拌を続けた。反応液を水でクエンチして油層を分離し、さらに油層を20m1の水で5回洗浄した後、油層を硫酸マグネシウムで乾燥する。減圧濃縮し、カラム生成(展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル系)をすることで下記式(a)で示される蛍黄色オイル状の化合物を3.1g(収率91%)得た。この化合物をアニオン化した状態(下記式(b))におけるMOPAC VER 50

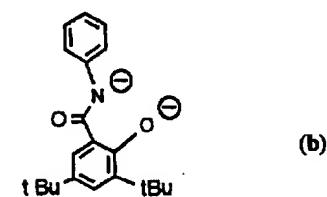
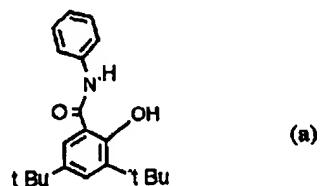
10

52

S ION 6.00、ハミルトニアン PM3法にて算出したHOMOとLUMOとのエネルギー差は 7.7 1 eVであった。

【0113】

【化39】



20

【0114】充分にアルゴン置換した100m1の反応器に上記で得られた化合物(a)0.51g(1.50mmol)と無水ジエチルエーテル15m1を仕込み、-78°Cに冷却し、攪拌した。これにn-ブチルリチウム2.1m1(n-ヘキサン溶液、1.54N、3.3mmol)を5分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温した。室温で4時間攪拌後、再度-78°Cに冷却してTiCl4を3.0m1(デカン溶液、0.5N、1.50mmol)を徐々に添加した。添加後、ゆっくりと室温まで昇温し、さらに加熱環流を6時間行った。この反応液を減圧濃縮し、析出した固体を無水ジクロロメタン30m1で洗浄し、不溶物を除去した。得られたジクロロメタン溶液を減圧濃縮し、析出した固体を無水ジエチルエーテル・無水塩化メチレン溶液(無水ジエチルエーテル:無水塩化メチレン=10:1)30m1で洗浄し、さらにヘキサン50m1で洗浄後、減圧乾燥させることにより下記式で示される茶褐色の粉末(A-1)を0.21g(収率31%)得た。なお、化合物(A-1)のFD質量分析の結果は、458(M⁺)であった。

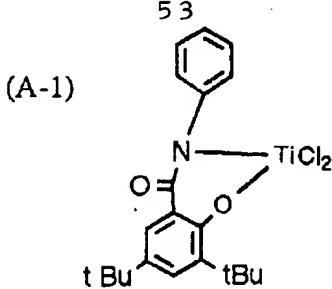
30

【0115】

【化40】

40

53



【0116】

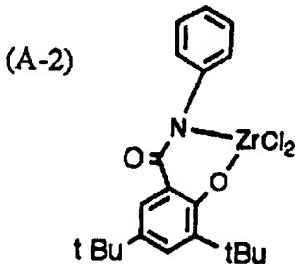
【合成例2】

化合物(A-2)の合成

充分にアルゴン置換した100m1の反応器に上記で得られた化合物(a)0.51g(1.50mmol)と無水THF15m1を仕込み、-78°Cに冷却し、攪拌した。これにn-ブチルリチウム2.0m1(n-ヘキサン溶液、1.54N、3.10mmol)を5分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温した。室温で4時間攪拌後、再度-78°Cに冷却してZrCl4を0.35g(1.00mmol)を徐々に添加した。添加後、ゆっくりと室温まで昇温し、8時間攪拌を続けた。この反応液を減圧濃縮し、析出した固体を無水ジクロロメタン30m1で洗浄し、不溶物を除去した。得られたジクロロメタン溶液を減圧濃縮し、析出した固体を無水ジエチルエーテル・無水塩化メチレン溶液(無水ジエチルエーテル:無水塩化メチレン=10:1)30m1で洗浄し、さらにヘキサン50m1で洗浄後、減圧乾燥させることにより下記式で示される黄褐色の粉末(A-2)を0.16g(収率21%)得た。なお、化合物(A-2)のFD質量分析の結果は、502(M+)であった。

【0117】

【化41】



40

54

【0118】

【実施例1】

重合

充分に窒素置換した内容積500m1のガラス製オートクレーブにトルエン250m1を装入し、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、メチルアルミニオキサンをアルミニウム原子換算で1.25ミリモル、引き続き、前記合成例1で得られたチタン化合物(A-1)を0.005ミリモル加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25°Cで30分間反応させた。重合終了後、反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてグラスフィルターで沪過した。ポリマーを80°C、10時間で減圧乾燥した後、ポリエチレン(PE)を0.03g得た。

【0119】チタン1mmol当たりの重合活性は12gであり、得られたポリエチレンの極限粘度[η]は6.9dl/gであった。

【0120】

【実施例2】

重合

充分に窒素置換した内容積500m1のガラス製オートクレーブにトルエン250m1を装入し、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、メチルアルミニオキサンをアルミニウム原子換算で1.25ミリモル、引き続き、前記合成例2で得られたジルコニウム化合物(A-2)を0.005ミリモル加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25°Cで30分間反応させた。重合終了後、反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてグラスフィルターで沪過した。ポリマーを80°C、10時間で減圧乾燥した後、ポリエチレン(PE)を0.06g得た。

【0121】ジルコニウム1mmol当たりの重合活性は24gであり、得られたポリエチレンの極限粘度[η]は3.4dl/gであった。